

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001085734 A

(43) Date of publication of application: 30.03.01

(51) Int. Cl

**H01L 33/00**  
**// C09K 11/55**  
**C09K 11/78**  
**C09K 11/81**

(21) Application number: 2000210154

(22) Date of filing: 11.07.00

(30) Priority: 12.07.99 JP 11197888

(71) Applicant: TOKYO GAS CO LTD

(72) Inventor: KONDA NORIHIRO  
ISHIKURA TAKEFUMI  
HORIUCHI KENJI  
YAMASHITA SATOSHI  
KAWAMURA AKI  
NAKAMURA KAZUO  
NAKAMURA KENICHI  
IDE TAKAHIRO

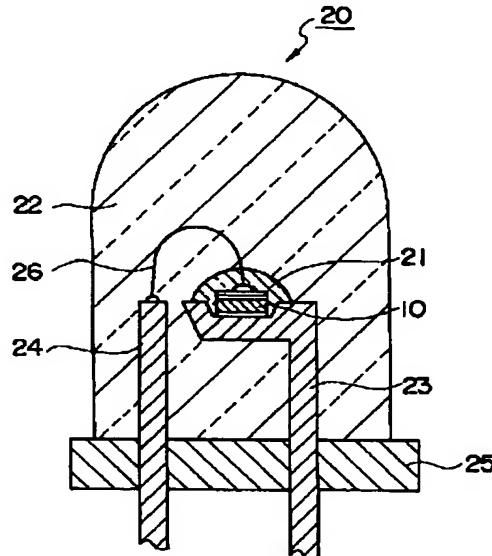
(54) DEVICE USING DIAMOND ULTRAVIOLET  
LIGHT-EMITTING ELEMENT

longer wavelength is emitted.

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a recombination of free exciton by permitting a phosphor in a wavelength region under specific length to absorb an ultraviolet ray which is higher than other emitted light peak intensity by not less than two times and which a diamond ultraviolet light-emitting element emits and to discharge secondary light whose wavelength is longer.

**SOLUTION:** In a light-emitting element 20, a diamond ultraviolet ray-emitting element 10 is covered by wavelength conversion material 21 having a wavelength conversion function converting an ultraviolet ray into visible light and it is covered by transparent resin 22. Then, it is integrated with a substrate 25. Diode structure whose free exciton reconnection/emitting peak intensity in light emission by the flowing of current is larger than other light emission peak intensity by no less than two times is made as the diamond ultraviolet ray-emitting element 10 in the wavelength region of no more than 300 nm, which has p-n junction structure where a diamond p-type semiconductor layer and a diamond n-type semiconductor layer are installed. The emitted ultraviolet ray is absorbed and the secondary light is



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-85734

(P2001-85734A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 33/00  
// C 09 K 11/55  
11/78  
11/81

識別記号  
CQC  
C P B  
C P W

F I  
H 01 L 33/00  
C 09 K 11/55  
11/78  
11/81

テマコート<sup>TM</sup> (参考)  
A  
CQC  
C P B  
C P W

審査請求 未請求 請求項の数50 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-210154 (P2000-210154)  
(22) 出願日 平成12年7月11日 (2000.7.11)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-197888  
(32) 優先日 平成11年7月12日 (1999.7.12)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000220262  
東京瓦斯株式会社  
東京都港区海岸1丁目5番20号  
(72) 発明者 根田 徳大  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯  
株式会社内  
(72) 発明者 石倉 威文  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯  
株式会社内  
(74) 代理人 100100701  
弁理士 住吉 多喜男 (外2名)

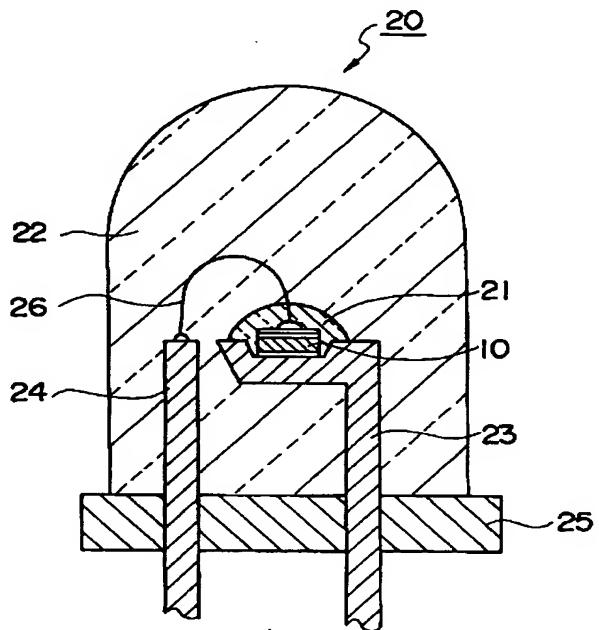
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド紫外線発光素子を用いた装置

(57) 【要約】

【課題】 ダイヤモンド紫外線発光素子を用いた発光装置を提供する。

【解決手段】 電流注入によって235 nmの自由励起子再結合発光するダイヤモンド紫外線発光素子10を、紫外線をより波長の長い2次光に変換する波長変換材料21で覆ったダイヤモンド紫外線発光素子を用いた発光装置20。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えた発光装置。

【請求項2】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項1に記載の発光装置。

【請求項3】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項1または請求項2に記載の発光装置。

【請求項4】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項3に記載の発光装置。

【請求項5】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えた発光装置。

【請求項6】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えた発光装置。

【請求項7】 上記2次光が可視光である請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の発光装置。

【請求項8】 螢光体がY2O3で代表される酸化イットリウム系母体に3価のEuを共付活した螢光体か、Ca5(PO4)3(F, Cl)で代表されるリン酸カルシウム系母体に3価のSbと2価のMnを共付活した螢光体か、(Sr, Mg)3(PO4)2で代表されるリン酸ストロンチウム系母体もしくはリン酸マグネシウム系母体に2価のSnを共付活した螢光体のうち、少なくとも一つを主成分とする請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の発光装置。

【請求項9】 ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の発光装置。

【請求項10】 ダイヤモンド紫外線発光素子を1次元状に並べて直線もしくは曲線状とした請求項9に記載の

## 発光装置。

【請求項11】 ダイヤモンド紫外線発光素子を2次元状に並べて面状とした請求項9に記載の発光装置。

【請求項12】 紫外線を吸収して、赤色および/または青色および/または黄色および/または緑色の2次光を発光する螢光体を2次元状に並べた螢光板を備えた請求項9に記載の発光装置。

【請求項13】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録/再生装置。

【請求項14】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項13に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項15】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項13または請求項14に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項16】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項13に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項17】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録/再生装置。

【請求項18】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録/再生装置。

【請求項19】 レンズが、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とした請求項13ないし請求項18のいずれか1項に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項20】 情報記録媒体の保護層の主成分がフッ素樹脂である請求項13ないし請求項19のいずれか1項に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項21】 反射鏡がアルミニウム製反射層を備えた請求項13ないし請求項20のいずれか1項に記載の光学的情報記録/再生装置。

【請求項22】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫

外線発光素子を用いた殺菌装置。

【請求項23】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項22に記載の殺菌装置。

【請求項24】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項22または請求項23に記載の殺菌装置。

【請求項25】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項24に記載の殺菌装置。

【請求項26】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いた殺菌装置。

【請求項27】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いた殺菌装置。

【請求項28】 ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた請求項22ないし請求項27のいずれか1項に記載の殺菌装置。

【請求項29】 流体通路の内壁に酸化チタンを備えた請求項22ないし請求項28のいずれか1項に記載の殺菌装置。

【請求項30】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備えたオゾン製造装置。

【請求項31】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項30に記載のオゾン製造装置。

【請求項32】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項30または請求項31に記載のオゾン製造装置。

【請求項33】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項32に記載のオゾン製造装置。

【請求項34】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備え

たオゾン製造装置。

【請求項35】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備えたオゾン製造装置。

【請求項36】 ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた請求項30ないし請求項35のいずれか1項に記載のオゾン製造装置。

【請求項37】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項38】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項37または請求項38に記載の光化学反応装置。

【請求項39】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項37または請求項38に記載の光化学反応装置。

【請求項40】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項39に記載の光化学反応装置。

【請求項41】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項42】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項43】 ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた請求項37ないし請求項42のいずれか1項に記載の光化学反応装置。

【請求項44】 ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂

を主成分とする紫外線透過性壁とからなるオゾン製造装置と、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項45】 上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である請求項44に記載の光化学反応装置。

【請求項46】 上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶である請求項44または請求項45に記載の光化学反応装置。

【請求項47】 上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下である請求項46に記載の光化学反応装置。

【請求項48】 気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド結晶を有するダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過壁とからなるオゾン製造装置と、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項49】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁とからなるオゾン製造装置と、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えた光化学反応装置。

【請求項50】 ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた請求項44ないし請求項49のいずれか1項に記載の光化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ダイヤモンド紫外線発光素子の利用にかかり、紫外線発光を可視光に波長変換する発光装置、紫外線発光を使用した光学的情報記録／再生システム、紫外線発光を利用した殺菌装置、紫外線を利用したオゾン製造装置などに関する。

【0002】

【従来の技術】 紫外線や電子線などを利用した機器・装置が各種分野で広く用いられている。例えば、照明装置としては、水銀輝線励起の2次螢光を利用した螢光灯が広く用いられている。近年、その省エネルギー性を高めるためにGaN系の発光素子を備えた長寿命型照明装置が研究されているが、GaNの発光波長にあわせた特殊な螢光体を使用する必要などがあり、広く普及するには至っていない。従来の螢光灯は、寿命が短い・衝撃に弱い・輝度が劣化しやすいなどの欠点を有している。一方、GaN系の発光素子を備えた照明装置は、GaNの発光波長にあわせて螢光効率の高い螢光体を開発する必要が有り、高価になるという欠点を有している。

【0003】 また、光学的情報記録／再生装置では、使用する光の波長の2乗に反比例して記録密度が向上するので、短波長光源が強く求められているが、現在、波長425nmの青色光を用いた装置が試作されているにすぎない。

【0004】 さらに、光を用いた殺菌では、230～250nmの紫外線の殺菌性能が高いことが知られており、殺菌灯として水銀ランプなどが用いられているが、水銀ランプの寿命が短く・衝撃に弱い・装置の小型化が困難・水銀など環境を汚染する恐れのある物質を使用するなどの欠点を有している。一方、GaN系の発光素子はこのような問題は解消されるが400nm以上の波長を有することから殺菌には不向きである。図13（山越裕司、「紫外線による有機物分解殺菌」SurfaceControl & 洗浄設計、63巻、p. 31～37、1994）に示すような電磁波の波長と殺菌効果との関係から明らかのように、300nm程度より長波長になると殺菌効果が著しく低下するからである。

【0005】 加えて、オゾン発生装置では、放電による方式と紫外線照射による方式があるが、放電による方式は高電圧が必要となり危険を伴い、一方、紫外線照射による方式は水銀ランプが用いられており、短寿命・衝撃に弱い・装置の小型化が困難・水銀など環境を汚染する恐れのある物質を使用するなどの欠点を有している。

【0006】 ところで、ダイヤモンドを用いた紫外線発光素子の提案が、例えば、（1）特開平4-240784号公報、（2）特開平7-307487号公報、（3）特開平8-330624号公報等に記載されている。

【0007】 これらの従来のダイヤモンド紫外線発光素子は、ダイヤモンドに不純物をドープしている。これらの従来のダイヤモンド発光素子の紫外線発光は、不純物

または格子欠陥に起因する紫外線発光が支配的であり、ダイヤモンド固有の波長の短い235nmで発光する自由励起子再結合発光は支配的ではなかった。

【0008】ダイヤモンド紫外線発光素子を考える場合、こうした不純物・欠陥起因の発光は固有発光より波長が長いために、短波長発光素子の機構としては不利である。また、発光強度を向上させるためには、高密度の欠陥もしくは高濃度の不純物を結晶に導入せねばならず、この結果として結晶品質が低下して紫外線発光の強度を低下させる。さらに、不純物・欠陥の導入で誘起された波長の異なる発光ピークが注入エネルギーの一部を消費してしまい、有用な紫外線発光の効率も低下させる。こうした理由で、不純物・欠陥起因の発光は、電流注入型発光素子の機構としては実用的でない。

【0009】これに対し、自由励起子再結合発光は、各材料における固有の発光であり、一般にその材料から得られる発光の中で最も波長が短く、かつ状態密度も高いため、実用的な高輝度発光素子を実現する上で最も望ましい。ダイヤモンドにおいては、自由励起子再結合発光に関連する固有のスペクトルがカソードルミネセンス(CL)法などの分析手法により調べられている。室温でのダイヤモンドの自由励起子再結合発光のエネルギーは、229nmに相当するが、実際には、235nm、242nm、249nm、257nm付近に現われるフォノンサイドバンド群と呼ばれる発光が主として観測される。一般的には、これらを全て含めて「自由励起子再結合発光」と呼ばれるが、特に紫外線発光素子として好適なのは、235nm付近のエネルギーを有する発光であり、ここではこの発光を「自由励起子再結合発光」という。

【0010】これらの問題に鑑み、この出願の発明者らは、高品質なダイヤモンド結晶を用いた電流注入による自由励起子再結合発光が支配的なダイヤモンド紫外線発光素子を、提案している。

【0011】例えば、本出願人による特願平11-75895号の国内優先権を主張する出願である特願平11-195232号の出願(以下、第1の出願という)に、高周波熱プラズマ気相合成(RF熱プラズマCVD)法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であるダイヤモンド結晶の表面に電気伝導層を設け、その上に第1の電極と第2の電極を設けた、300nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を提案している。

【0012】第1の出願のダイヤモンド紫外線発光素子の構造を図7～図9を用いて説明する。図7に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、RF熱プラズマCVD法によって得たダイヤモンド結晶11と、その表面を水素終端処理して形成した水素終端層からなる電気伝導層12と、該電気伝導層12上に形成した第1の電極19

1と、第2の電極192とから構成される。第1の電極191および第2の電極192は、ダイヤモンドとの接着性を良好とするために表面伝導層(水素終端層)12上に設けたクロム(Cr)層193と、この上に形成された金(Au)層194とから構成される。

【0013】上記ダイヤモンド結晶11は、モリブデン(Mo)基板上に、プラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200ppm以下であるRF熱プラズマCVD法によって合成され、結晶中の窒素濃度が90ppm以下であるCVDダイヤモンド結晶として作製される。さらにダイヤモンド結晶11は、室温でのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光が得られる結晶であり、-190°CでのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上の結晶である。

【0014】図7に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、300nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きい、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子である。

【0015】図8に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、高圧ダイヤモンド結晶17の表面にマイクロ波プラズマ気相合成(MW-CVD)法でエピタキシャル成長させて得た表面を水素終端したダイヤモンド単結晶13を用いて構成される。このダイヤモンド紫外線発光素子10は、高圧ダイヤモンド結晶17の表面に形成したダイヤモンド単結晶13と、その表面を水素終端処理して形成した水素終端層からなる電気伝導層12と、該電気伝導層12上に形成した第1の電極191と、第2の電極192とから構成される。第1の電極191および第2の電極192は、ダイヤモンドとの接着性を良好するために電気伝導層12上に設けたクロム(Cr)層193と、この上に形成された金(Au)層194とから構成される。

【0016】上記ダイヤモンド単結晶13は、1b{100}高圧ダイヤモンド結晶17の表面に、プラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200ppm以下であるMW-CVD法によって合成され、結晶中の窒素濃度が90ppm以下であるCVDダイヤモンド結晶として作製される。さらにダイヤモンド単結晶13は、室温でのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光が得られる結晶であり、-190°CでのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上の結晶である。

【0017】図8に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、300nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きい、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発

光素子である。

【0018】図9に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、高圧ダイヤモンド結晶17の表面にMW-CVD法によってエピタキシャル成長させたホウ素添加ダイヤモンド単結晶14を用いて構成される。このダイヤモンド紫外線発光素子10は、高圧ダイヤモンド結晶17の表面に設けたホウ素添加ダイヤモンド単結晶14と、その上に形成した第1の電極191と、第2の電極192とから構成される。第1の電極191および第2の電極192は、ダイヤモンドとの接着性を良好とするために電気伝導層（水素終端層）12上に設けたクロム（Cr）層193と、この上に形成された金（Au）層194とから構成される。

【0019】ダイヤモンド紫外線発光素子10を構成するホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜14は、1b {100}高圧ダイヤモンド結晶17の表面に、プラズマ中の窒素濃度が窒素原子数／炭素原子数比で200 ppm以下であるMW-CVD法によって合成され、結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であるCVDダイヤモンド結晶として作製される。さらにホウ素添加ダイヤモンド単結晶14は、室温でのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光が得られる結晶であり、-190°CでのCLスペクトルにおいて自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上の結晶である。

【0020】図9に示すダイヤモンド紫外線発光素子10は、300 nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きい、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子である。

【0021】図7～図9に示した構成を有するダイヤモンド紫外線発光素子は、いずれも電流注入により紫外領域で極めて強い自由励起子再結合発光（235 nm）を得ることができており、ホウ素束縛励起子再結合による発光（238 nm）は観測できない、高い発光効率で自由励起子再結合発光するダイヤモンド紫外線発光素子である。

【0022】また、本出願人による特願平11-84189号の国内優先権を主張する出願である特願平11-192553号の出願（以下、第2の出願という）に、ダイヤモンド結晶からなる半導体層を用い、該半導体層上にダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けた、MIS（Metal-Insulator-Semiconductor、金属-絶縁体-半導体）ダイオード構造を有するダイヤモンド紫外線発光素子を提案している。このダイヤモンド紫外線発光素子は、電流注入によって生じる自由励起子の再結合時に235 nmの紫外線を優位に発光する素子である。

【0023】このMISダイヤモンド紫外線発光素子の構造を図10及び図11を用いて説明する。図10に示すMISダイヤモンド紫外線発光素子10は、高温高圧

法によって得たホウ素添加ダイヤモンド結晶（半導体層）15の上面に、無添加CVDダイヤモンド結晶（絶縁層）13を積層し、この積層体の上下両面に電極191、192を設けて構成される。

【0024】ホウ素添加ダイヤモンド結晶15は、ドーパントとしてホウ素を添加し、窒素除去剤を用いて高温高圧法によって得た、窒素濃度が赤外吸収分光法による定量で0.1 ppm以下のダイヤモンド結晶である。

【0025】無添加CVDダイヤモンド結晶13は、ホウ素添加ダイヤモンド結晶15の表面に、プラズマ中の窒素原子数が炭素原子数に対する比で200 ppm以下のMW-CVD法によってエピタキシャル成長により得た、結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶である。

【0026】図10に示したMISダイヤモンド紫外線発光素子10は、300 nm以下の波長域では極めて強い電流注入による自由励起子再結合発光（主ピーク波長235 nm、副ピーク（フォノンサイドバンド）波長242 nm）が得られる。

【0027】図11に示すMISダイヤモンド紫外線発光素子10は、窒素除去剤を用いて高温合成法によって得た無添加ダイヤモンド結晶17の上面に、MW-CVD法によってホモエピタキシャル成長させて得たホウ素添加ダイヤモンド結晶（半導体層）からなる電気伝導層12を設け、その上面の一部分にMW-CVD法によりホモエピタキシャル成長させて得た無添加CVDダイヤモンド結晶層（絶縁層）13を設け、半導体層12と絶縁層13上にそれぞれ電極191、192を設けて構成される。

【0028】無添加ダイヤモンド結晶13は、窒素濃度が窒素原子数と炭素原子数の比で200 ppm以下のプラズマ中でMW-CVD法によって形成される。

【0029】図11に示すMISダイヤモンド紫外線発光素子10は、図10に示すMISダイヤモンド紫外線発光素子10と同様に、300 nm以下の波長域では極めて強い電流注入による自由励起子再結合発光（主ピーク波長235 nm、副ピーク（フォノンサイドバンド）波長242 nm）が得られる。

【0030】第2の出願のMISダイヤモンド紫外線発光素子10は、結晶中の窒素濃度が90 ppm以下の無添加CVDダイヤモンド結晶を絶縁層13としている。

【0031】ダイヤモンド結晶12、および、ダイヤモンド結晶17は、ダイヤモンドが安定に存在することのできる温度・圧力領域において、炭素原料を鉄、コバルト、ニッケルを含む合金からなる融剤金属に溶解させ、この炭素をダイヤモンド微結晶からなる種結晶上に析出させる高温高圧法によって作製される。

【0032】さらに、本出願人の特願平11-192554号の出願（以下、第3の出願という）に、ダイヤモンド結晶からなるP型半導体層と、ダイヤモンド結晶か

らなるn型半導体とを有し、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるpn接合ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子が提案されている。

【0033】さらに、本出願人の特願平11-192554号の出願（以下、第3の出願という）に、ダイヤモンド結晶からなるp型半導体層と、ダイヤモンド結晶からなるn型半導体とを有し、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるpn接合ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子が提案されている。

【0034】このpn接合ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子10の構造を図12を用いて説明する。図12に示すように、pn接合ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子10は、ホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶（p型半導体層）15の上面にリン添加ダイヤモンド結晶（n型半導体層）16を設け、この積層体の上下両面に電極191、192を設けた構造を有している。

【0035】図12に示すpn接合ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子10は、窒素除去剤を用いた高温高圧法によって得た結晶中のホウ素濃度が100ppm以下のホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶をp型半導体層15とし、該p型半導体層15の表面にMW-CVD法によりエピタキシャル成長させたリン添加CVDダイヤモンド結晶からなるn型半導体層16を形成し、それぞれの半導体層の表面に設けたタンクスチタンからなる電極191と電極192とから構成され、ダイヤモンドに固有の自由励起子再結合発光である235nmの紫外線を電流注入によって生起している。

【0036】これらのダイヤモンド紫外線発光素子は、235nmの紫外線を高い効率で優位に発光する紫外線発光素子であり、様々な用途への利用が期待されている。

【0037】第3の出願のダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、ダイヤモンド結晶からなるp型半導体層とダイヤモンド結晶からなるn型半導体層とを有し、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子である。上記自由励起子再結合発光が支配的であるとは、電流注入発光スペクトルの波長300nm以下の領域において、自由励起子再結合発光強度が他の不純物・欠陥起因の発光の強度に比べて、少なくとも2倍以上大きいことを言う。さらに、上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、pn接合を有しており、上記n型ダイヤモンド結晶は、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶である。

【0038】さらに、上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、両ダイヤモンド結晶が、ドーパント以外の不純物を微量にしか含まない高品質な結晶として

構成される。

【0039】また、上記n型ダイヤモンド結晶は、気相合成ダイヤモンド結晶である。

【0040】さらに、上記p型半導体ダイヤモンド結晶は、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であり、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下に制御されている。上記p型半導体ダイヤモンド結晶は、高温高圧法で合成された結晶であり、窒素除去剤を融剤に添加して合成される。

【0041】さらに、上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、気相合成法で合成されたダイヤモンド結晶である。

【0042】上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、上記気相合成ダイヤモンド結晶が、ダイヤモンド結晶基板上にホモエピタキシャル成長させたホモエピタキシャル膜として形成されるか、マイクロ波プラズマ気相合成法によって結晶成長させたダイヤモンド結晶膜である。

【0043】上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、高温高圧法で合成されたp型半導体ダイヤモンド結晶上にn型ダイヤモンド結晶を気相成長させて構成される。

【0044】ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、ダイヤモンド基板上に第1の気相合成ダイヤモンド結晶を設け、さらにその上に第2の気相合成ダイヤモンド結晶を設けた構造を有している。上記第1の気相合成ダイヤモンド結晶はp型半導体ダイヤモンド結晶またはn型半導体ダイヤモンド結晶であり、上記第2の気相合成ダイヤモンド結晶は第1の気相合成ダイヤモンド結晶と異なる型のn型半導体ダイヤモンド結晶またはp型半導体ダイヤモンド結晶である。第2の気相合成ダイヤモンド層は、第1の気相合成ダイヤモンド層上に選択成長させて得られる。また、上記ダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子は、第1の気相合成ダイヤモンド層の露出面上に電極を設けて構成される。

【0045】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記電流注入により自由励起子再結合発光するダイヤモンド紫外線発光素子の特徴を有効に用いた各種装置を提供することを目的とする。

【0046】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、請求項1の発明は、発光装置を、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えて構成した。

【0047】請求項2の発明は、請求項1の発光装置において、n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0048】請求項3の発明は、請求項1または請求項2の発光装置において、p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0049】請求項4の発明は、請求項3の発光装置において、ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100 ppm以下とした。

【0050】請求項5の発明は、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であり300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えて発光装置を構成した。

【0051】請求項6の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、該ダイヤモンド紫外線発光素子が発光する紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体とを備えて発光装置を構成した。

【0052】請求項7の発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかの発光装置において、2次光を可視光とした。

【0053】請求項8の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかの発光装置において、螢光体を、Y2O3で代表される酸化イットリウム系母体に3価のEuを共付活した螢光体か、Ca5(PO4)3(F, C1)で代表されるリン酸カルシウム系母体に3価のSbと2価のMnを共付活した螢光体か、(Sr, Mg)3(PO4)2で代表されるリン酸ストロンチウム系母体もしくはリン酸マグネシウム系母体に2価のSnを共付活した螢光体のうち、少なくとも一つを主成分とした。

【0054】請求項9の発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかの発光装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた。

【0055】請求項10の発明は、請求項9の発光装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を1次元状に並べて直線もしくは曲線状とした。

【0056】請求項11の発明は、請求項9の発光装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を2次元状に並べて面状とした。

【0057】請求項12の発明は、請求項9の発光装置において、紫外線を吸収して赤色および/または青色お

よび/または黄色および/または緑色の2次光を発光する螢光体を2次元状に並べた螢光板を備えた。

【0058】請求項13の発明は、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いて光学的情報記録/再生装置を構成した。

【0059】請求項14の発明は、請求項13の光学的情報記録/再生装置において、n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0060】請求項15の発明は、請求項13または請求項14の光学的情報記録/再生装置において、p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0061】請求項16の発明は、請求項15の光学的情報記録/再生装置において、ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100 ppm以下とした。

【0062】請求項17の発明は、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であり300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いて光学的情報記録/再生装置を構成した。

【0063】請求項18の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いて光学的情報記録/再生装置を構成した。

【0064】請求項19の発明は、請求項13ないし請求項18のいずれかの光学的情報記録/再生装置において、レンズを、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分として構成した。

【0065】請求項20の発明は、請求項13ないし請求項19のいずれかの光学的情報記録/再生装置において、情報記録媒体の保護層の主成分をフッ素樹脂とした。

【0066】請求項21の発明は、請求項13ないし請求項20のいずれかの光学的情報記録/再生装置において、反射鏡をアルミニウム製反射層を備えた反射鏡とした。

【0067】請求項22の発明は、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度

が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いて殺菌装置を構成した。

【0068】請求項23の発明は、請求項22の殺菌装置において上記n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0069】請求項24の発明は、請求項22または請求項23の殺菌装置において、p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0070】請求項25の発明は、請求項24に記載の殺菌装置において、ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100ppm以下とした。

【0071】請求項26の発明は、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いて殺菌装置を構成した。

【0072】請求項27の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いて殺菌装置を構成した。

【0073】請求項28の発明は、請求項22ないし請求項27のいずれかの殺菌装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた。

【0074】請求項29の発明は、請求項22ないし請求項28のいずれかの殺菌装置において、流体通路の内壁に酸化チタンを備えた。

【0075】請求項30の発明は、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備えてオゾン製造装置を構成した。

【0076】請求項31の発明は、請求項30のオゾン製造装置において、n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0077】請求項32の発明は、請求項30または請求項31のオゾン製造装置において、p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0078】請求項33の発明は、請求項32のオゾン製造装置において、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100ppm以下とした。

【0079】請求項34の発明は、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備えてオゾン製造装置を構成した。

【0080】請求項35の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子と、石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁を備えてオゾン製造装置を構成した。

【0081】請求項36の発明は、請求項30ないし請求項35のいずれかのオゾン製造装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた。

【0082】請求項37の発明は、光化学反応装置を、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えて構成した。

【0083】請求項38の発明は、請求項37の光化学反応装置において、上記n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0084】請求項39の発明は、請求項37または請求項38の光化学反応装置において、上記p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0085】請求項40の発明は、請求項39の光化学反応装置において、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100ppm以下とした。

【0086】請求項41の発明は、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を備えて光学反応装置を構成した。

【0087】請求項42の発明は、光化学反応装置を、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を備えて構成した。

【0088】請求項43の発明は、請求項37ないし請求項42のいずれかの光化学反応装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた。

【0089】請求項44の発明は、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁とからなるオゾン製造装置と、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えて光化学反応装置を構成した。

【0090】請求項45の発明は、請求項44の光化学反応装置において、n型ダイヤモンド結晶を、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶とした。

【0091】請求項46の発明は、請求項44または請求項45の光化学反応装置において、p型半導体ダイヤモンド結晶を、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶とした。

【0092】請求項47の発明は、請求項46の光化学反応装置において、ホウ素添加ダイヤモンド結晶の結晶中のホウ素濃度を100ppm以下とした。

【0093】請求項48の発明は、ダイヤモンド紫外線発光素子を、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁とからなるオゾン製造装置と、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えて光化学反応装置を構成した。

【0094】請求項49の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子および石英または螢石もしくはフッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性壁とからなるオゾン製造装置と、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中

の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を備えて光化学反応装置を構成した。

【0095】請求項50の発明は、請求項44ないし請求項49の光化学反応装置において、ダイヤモンド紫外線発光素子を複数個備えた。

【0096】

【発明の実施の形態】本発明の構成を図を用いて順次説明する。これらの発明に用いる自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線素子は、上述したこの出願人の出願になる第1の出願の①、②、前記第2の出願の③、前記第3の出願の④の下記の構成を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度がその他の発光ピーク強度の2倍以上であるダイヤモンド紫外線発光素子の内のいずれかを用いることができる。

【0097】①結晶中の窒素濃度が90ppm以下の気相合成ダイヤモンド結晶の表面を水素終端して導電性を持たせたダイヤモンド紫外線発光素子。

【0098】②結晶中の窒素濃度が90ppm以下のホウ素添加気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子。

【0099】③ホウ素添加ダイヤモンド結晶の表面に結晶中の窒素濃度が90ppm以下の気相合成ダイヤモンド結晶からなる絶縁層を、ホウ素添加ダイヤモンド結晶と絶縁層の上にそれぞれ電極を設けたダイヤモンド紫外線発光素子。

【0100】④ダイヤモンドp型半導体層とダイヤモンドn型半導体層とを備えたp-n接合構造を有するダイヤモンド紫外線発光素子。

【0101】本発明の第1の実施の形態にかかるダイヤモンド紫外線発光素子（以下、ダイヤモンド紫外線発光素子という）を用いた照明装置の構造を、図1を用いて説明する。図1は、ダイヤモンド紫外線発光素子を用いた発光素子（発光装置）20の構造を説明する縦断面図である。

【0102】発光素子20は、上述したダイヤモンド紫外線発光素子10を、紫外線を可視光に変換する波長変換機能を有する波長変換材料21で被い、これを透明な樹脂22で被覆して、基体25に一体化して構成される。ダイヤモンド紫外線発光素子10は、一方の電極が支持部材23に支持されるとともに電気的に接続され、他方の電極がボンディングワイヤ26でリード24に接続される。支持部材23とリード24の脚部は、基体25を貫通して該基体25に固定されている。

【0103】波長変換材料21は、紫外線を吸収して可視光を放出する材料からなる主成分と、該主成分を分散

保持するとともに波長変換した可視光を効率よく透過放しする透明な材料例えは樹脂とを混合して構成される。波長変換材料21は、紫外線を吸収してより波長の長い2次光を放出する螢光体が用いられ、Y2O3で代表される酸化イットリウム系母体に3価のEuを共付活した螢光体か、Ca5(PO4)3(F, Cl)で代表されるリン酸カルシウム系母体に3価のSbと2価のMnを共付活した螢光体か、(Sr, Mg)3(PO4)2で代表されるリン酸ストロンチウム系母体もしくはリン酸マグネシウム系母体に2価のSnを共付活した螢光体のうち、少なくとも一つを主成分としている。この螢光体は、本発明で用いる電流注入によるダイヤモンド紫外線発光素子10が発光する235nmの紫外線を効率よく可視光に変換する螢光体である。

【0104】支持部材23は、アルミニウムなどの導電性材料を用いて構成され、上部に紫外線発光素子10を載置するように構成されている。支持部材23の上部に図示のようにくぼみを設けることによって、発光素子の組立時に紫外線発光素子10を容易に位置決めすることができる。

【0105】この構成の、発光素子20は、ダイヤモンド紫外線発光素子10に電圧を印加して電流を流すことによって、電流注入による自由励起子再結合発光で波長235nmの紫外線を発光する。この紫外線は、波長変換材料21に照射されここで可視光に変換されて、樹脂の被覆22を透過して外部に放射される。

【0106】発光素子20は、発光効率の高い電流注入ダイヤモンド紫外線発光素子を用い、かつ高効率の螢光体を用いることができるので、全体として高いエネルギー効率で可視光を発生することができる。

【0107】波長変換材料21として機能する螢光体として、赤色系または青色系または黄色系または緑色系の2次光を放出する螢光体を用いることができる。この赤色系、青色系、黄色系、緑色系の2次光を放出する発光素子20を、3色または2色もしくは単独でマトリクス状に配置することによって、所定の色を発色するカラーディスプレイを構成することができる。

【0108】図2を用いて第1の実施の形態の第2の実施例にかかる発光装置30の構造を説明する。この発光装置30は、例えば螢光灯の形状に形成される。発光装置30は、ダイヤモンド紫外線発光素子10を多数配置した基板32をガラス管31内に支持固定して形成される。ガラス管31の内壁には、前記波長変換材料と同様の螢光体を主成分とする波長変換材料21が塗布されている。この波長変換材料21は、管の内壁に塗布すればよいので、混合する樹脂の量を減少することができ、薄い膜として形成することができる。基板32は、プリント基板などから構成され、ダイヤモンド紫外線発光素子を駆動する駆動装置などが取り付けられていてもよい。

【0109】このような構成の発光装置30は、ダイヤ

モンド紫外線発光素子10に電流を流すことによって、自由励起子再結合発光による235nmの紫外線を効率よく発光し、この紫外線が波長変換材料21に吸収されて可視光に変換され、ガラス管31から外部に放射される。

【0110】この実施例の発光装置30は、ダイヤモンド紫外線発光素子10を線状(1次元状)に配置した、直管型螢光灯と同様の形状のものを説明したが、環状螢光灯と同様な形状とすることができる。さらに、ダイヤモンド紫外線発光素子10を配置した基板32を、内壁に波長変換材料21を塗布した断面形状が半円形の管内に配置した構造としてもよい。また、ダイヤモンド紫外線発光素子10を面状(2次元状)に配置して、その上面を波長変換材料21を塗布した平板状の材料で被って、面状の発光装置とすることができる。

【0111】図3を用いて、本発明の第1の実施の形態の第3の実施例にかかるダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた発光装置35の構造を説明する。図3は、発光装置35の構造を模式的に示す断面図である。この発光装置35は、コンピュータディスプレイなどのカラー表示装置として用いることができる発光装置である。この発光装置35は、基板32上に複数のダイヤモンド紫外線発光素子10をマトリクス状に配置し、それぞれのダイヤモンド紫外線発光素子10の紫外線が放出される側に、赤色系および青色系および緑色系の2次光に波長変換する螢光体37R, 37B, 37Gをマトリクス状に配置した波長変換手段37を、支持部材36を介して支持配置することによって、それぞれのダイヤモンド紫外線発光素子10から放出された紫外線を、それぞれの波長の2次光に変換して、カラーディスプレイを構成している。

【0112】一例として、赤色系螢光体37RとしてはY2O3: Eu3+、青色系螢光体37BとしてはMgWO4、緑色系螢光体37GとしてはLaPO4: Ce3+, Tb3+を選択的に用いることによって、所望の発色を得ることができる。(ここで、3+は、3価の正イオンを示している)

【0113】以上のように、ダイヤモンド紫外線発光素子を用いた照明装置は、従来の螢光灯に比較して、長寿命であり、耐衝撃性に優れ、輝度劣化が少ない、水銀などの環境汚染物質を使用しないなどの利点を有している。さらに、GaN系の発光素子を用いた照明装置に比較して、螢光灯などに使用される汎用の螢光体を使用可能であり、安価であるという利点を有している。

【0114】以上に説明した発光装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp'n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモ

ンド紫外線発光素子、上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100 ppm以下であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0115】さらに以上に説明した発光装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であり300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0116】図4を用いて、本発明の第2の実施の形態にかかる電流注入ダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた光学的情報記録／再生装置の構造を説明する。図4(A)は上記ダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた光学的情報記録装置40部分の構成の概要を説明するブロック図であり、図4(B)は上記ダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた光学的情報再生装置50部分の構成の概要を説明するブロック図である。

【0117】図4(A)に示すように、光学的情報記録装置40は、ダイヤモンド紫外線発光素子10と、変調信号によって紫外線を変調する光変調器41と、235 nmの紫外線の透過率の高い光学レンズ42と、入力された情報に基づいて変調信号を生成する信号発生器43とから構成される。

【0118】光学レンズ42は、石英、螢石、フッ素樹脂の少なくとも1種を主成分とする235 nmの紫外線の透過率の高い材料が用いられる。

【0119】ダイヤモンド紫外線発光素子10で生成された波長235 nmのスペクトルが支配的である紫外線は、光変調器41で信号発生器43からの変調信号で変調され、表面に保護層491を有する記録媒体49の所定の位置に光学レンズ42で集光されて情報が記録される。これらの記録媒体49の保護層491としては、紫外線透過率が高いフッ素樹脂などを主成分としたものを使う。

【0120】記録媒体49は、光磁気記録媒体(MO)、レーザディスク(LD)、ディジタルビデオディスク(DVD)、コンパクトディスク(CD)、CD-ROMなどの書き込み/読み取り可能な光情報記録媒体

であればよい。

【0121】一方、ダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた光学的情報再生装置50は、図4(B)に示すように、ダイヤモンド紫外線発光素子10と、ビームスプリッタ51と、235 nmの紫外線の透過率の高い光学レンズ52と、光センサ53と、増幅器54とを有して構成される。

【0122】ダイヤモンド紫外線発光素子10で生成された波長235 nmのスペクトルが支配的である紫外線は、ビームスプリッタ51を経由して光学レンズ52で記録媒体49の表面の所定の位置に集光されて情報を読み取り、反射光はビームスプリッタ51で反射されて光センサ53に送られる。光センサ53では、記録媒体49の表面から反射された反射光を電気信号に変換して増幅器54を経由して、図示しない復調器へ出力する。ビームスプリッタ51の反射鏡面はアルミニウム製の反射層とすることができる。

【0123】上記ダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた光学的情報記録装置40および光学的情報再生装置50(光学的情報記録／再生装置)は、従来の波長425 nmの青色SHG(第2高調波)光源に比較して、ダイヤモンド紫外線発光素子10から発光される紫外線が235 nmと短いので、高密度記録とすることができます。例えば、現行規格のDVD(波長635 nm)で直径120 mmの2層両面記録光ディスクを用いたときには、15 Gバイト記録できるのに対して、この発明では49 Gバイト記録することができ、3.3倍の高密度記録とすることができます。

【0124】以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録装置および光学的情報再生装置(光学的情報記録／再生装置)は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100 ppm以下であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0125】さらに、以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録装置および光学的情報再生装置(光学的情報記録／再生装置)は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であり300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由

励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0126】図5を用いて、本発明の第3の実施の形態にかかるダイヤモンド紫外線発光素子10を用いた殺菌装置について説明する。

【0127】図5(A)は、流体が通過する機器の通路に殺菌装置を設けた空気調整器(エアコン)、ファンヒータ、給湯器などの機器の構成を示す図である。例えばエアコン装置60は、流体通路61を有しており、この通路61の内部空間62に向けて紫外線を照射するようにダイヤモンド紫外線発光素子10が設けられている。また、流体通路61の内壁には、酸化チタンなどの光触媒が設けられ付着した細菌をダイヤモンド紫外線発光素子10から発せられた紫外線を用いて殺菌・分解する。

【0128】図5(B)は、食器などを収容する内部空間に殺菌装置を設けた食器洗浄機、衣類乾燥機、保存庫などの機器の構成を示す図である。例えば、食器洗浄機70の内部空間71には食器79などが収容される。内部空間に向けて紫外線を照射するようにダイヤモンド紫外線発光素子10が設けられている。

【0129】図5(C)は、携帯可能にした殺菌装置の構成を示している。携帯型殺菌装置80は、容器81の内部にダイヤモンド紫外線発光素子10と、電源82を設けて構成される。この携帯型殺菌装置80は、例えば台所に備えることによって、まな板89や包丁などの調理器具の殺菌に用いることができる。また、電源装置82を電池などとすることによって、持ち歩くことが可能となり、例えばトイレの便座の殺菌などに用いることができる。

【0130】これらの殺菌装置は、空気殺菌機能付きエアコン、ファンヒータ、空気清浄機、殺菌機能付き冷蔵庫、水殺菌機能付き給湯器、浄水器、湯沸器、殺菌機能付き衣類乾燥機、殺菌機能付きたんす、殺菌機能付きげた箱、携帯型殺菌装置、調理器具殺菌装置、食品殺菌装置、超純水殺菌装置、アルカリ水殺菌装置、水虫治療器などに応用することができる。

【0131】これらの殺菌装置は、図13に示すように波長300 nm程度以上の紫外線に比較して、殺菌効果の高い235 nm波長を利用するので、高い効率で小型の殺菌装置を提供することができるとともに、水銀などの環境を汚染する恐れのある物質を使用しないという利点を有している。

【0132】これらの殺菌装置は、発光効率が高くかつ

殺菌能力の極めて高い235 nmの紫外線を用いているので、消費電力が小さく、装置そのものを高効率とすることができる。また、稼動部分を必要としないので、長寿命の殺菌装置とすることができる、振動や衝撃にも強い装置とすることができる。さらに、素子そのものが極めて小さく構成されるので、多数組み込んで照射密度を向上させることができるとともに、殺菌装置自体を小型化することができ、各種機器への組み込みが容易となる。さらに、紫外線発光が電圧印加と同時に行われるので、瞬時に安定した出力を得ることができる。

【0133】以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた殺菌装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100 ppm以下であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0134】さらに、以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた殺菌装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であり300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90 ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300 nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0135】図6を用いて、本発明の第4の実施の形態にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いたオゾン製造装置の構成を説明する。オゾン製造装置90は、紫外線透過壁91で形成された反応空間92と、吸入ファン94が設けられ反応空間92に通じる酸素吸入口93と、反応空間92に通じるオゾン送出口95と、紫外線透過壁91の外側に配置された複数のダイヤモンド紫外線発光素子10と、ダイヤモンド紫外線発光素子10の背後に設けた紫外線反射鏡96とを有している。

【0136】このオゾン製造装置90は、殺菌装置、TEOS成膜装置、分析装置等に使用することができる。

【0137】紫外線透過壁91は、石英、螢石、フッ素樹脂を主成分とする紫外線透過性の高い材料とすることができる。

【0138】このオゾン製造装置90は、発光効率が高くかつオゾン製造効率の高い235nmの紫外線を用いているので、消費電力が小さく、装置そのものを高効率とすることができる。また、稼動部分を必要としないので、長寿命のオゾン製造装置とすることができる、振動や衝撃にも強い装置とすることができる。さらに、素子そのものが極めて小さく構成されるので、多数組み込んで照射密度を向上させることができるとともに、オゾン製造装置自体を小型化することができ、機器への組み込みが容易となる。さらに、紫外線発光が電圧印加と同時に行われるので、瞬時に安定した出力を得ることができ。加えて、紫外線ランプを用いたオゾン製造装置に比較して、小型・長寿命・高い耐衝撃性を有するという利点とともに、水銀などの環境を汚染する物質を使用しないという利点を有している。

【0139】以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いたオゾン製造装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたpn接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0140】さらに、以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いたオゾン製造装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0141】以下、図14を用いて、本発明の第5の実施の形態にかかる光化学反応装置の構成を説明する。この光化学反応装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子を用

いたダイオキシン類の脱塩素化分解を行う光化学反応装置である。光化学反応装置99は、反応槽991を有して構成される。反応槽991は、ダイオキシン類が溶解した液体を反応槽に供給する給水管992と、脱塩素化分解後の液体を排出する排水管995と、脱塩素化分解によって生じた気体を排出する排気管996と、反応槽内の液体に紫外線を照射する複数のダイヤモンド紫外線発光素子10とを有している。

【0142】給水管992を介して反応槽991内に供給されたダイオキシン類を含む液体は、ダイヤモンド紫外線発光素子10が発生した紫外線が照射され、脱塩素化分解反応を生じる。

【0143】この光化学反応装置99は、反応槽に照射する紫外線を発生する紫外線発光素子に発光効率が高くかつオゾン製造効率の高い235nmの紫外線を用いているので、消費電力が小さく、装置そのものを高効率とすることができる。

【0144】以下、図15を用いて、本発明の第6の実施の形態にかかる光化学反応装置の構成を説明する。この光化学反応装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子および第4の実施の形態にかかるオゾン製造装置を用いた光化学反応装置である。光化学反応装置99は、第4の実施の形態に示したオゾン製造装置90と、反応槽991とを有して構成される。反応槽991は、ダイオキシン類が溶解した液体を反応槽に供給する給水管992と、オゾン製造装置90のオゾン送出口952接続され反応層へオゾンを供給するオゾン供給管993と、このオゾン供給管に接続されオゾンを気泡として反応槽内の液体に供給するオゾン気泡発生管994と、脱塩素化分解後の液体を排出する排水管995と、脱塩素化分解によって生じた気体を排出する排気管996と、反応槽内の液体に紫外線を照射する複数のダイヤモンド紫外線発光素子10とを有している。

【0145】給水管992を介して反応槽991内に供給されたダイオキシン類を含む液体は、オゾン気泡発生管994に設けた多数のオゾン気泡発生孔から供給されるオゾンイオン気泡と接触し、ダイヤモンド紫外線発光素子10が発生した紫外線が照射され、脱塩素化分解反応を生じる。

【0146】この光化学反応装置99は、オゾン製造装置90に、発光効率が高くかつオゾン製造効率の高い235nmの紫外線を用いているので、消費電力が小さく、装置そのものを高効率とすることができる。さらに、反応槽に照射する紫外線を発生する紫外線発光素子に発光効率が高くかつオゾン製造効率の高い235nmの紫外線を用いているので、消費電力が小さく、装置そのものを高効率とすることができる。

【0147】第6の実施例に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子を用いたダイオキシン類の脱塩素化分解を

行う光化学反応装置を例として説明したが、これらのダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置は、構造を多少変更することによって、樹脂の硬化反応装置としても使用することができる。すなわち、第6の実施例の反応層991を硬化反応空間とし、この空間の一方の端に設けた入り口から硬化対象物を搬入し、硬化反応空間に設けたダイヤモンド紫外線発光素子10から紫外線を照射して対象物を硬化させ、この空間の他方の端に設けた出口から硬化した製品を取り出すことによって、樹脂の硬化反応装置として使用することができる。接着剤やフォトレジストや塗料、インキなどの樹脂に紫外線を照射することによって、これらの樹脂を効率よく硬化・乾燥させることができる。紫外線を用いた樹脂の硬化は、加熱による硬化と比較すると、硬化時間が短く、対象物に熱変化を与えることは無く、エネルギー効率が高いという利点がある。また、本紫外線発光素子を用いた硬化反応装置は、従来の紫外線ランプを用いた硬化反応装置と比較すると、設備がコンパクトで、微小範囲の硬化の場合に、無駄が少なく省エネルギー型であり、長寿命で、輝度劣化が少なく、水銀などの環境汚染物質を使用しないなどの利点を有している。

【0148】以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、ダイヤモンドp型半導体層およびダイヤモンドn型半導体層を設けたp-n接合構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記n型ダイヤモンド結晶が、リンまたはイオウを添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記p型半導体ダイヤモンド結晶が、ホウ素を添加したダイヤモンド結晶であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子、上記ホウ素添加ダイヤモンド結晶が、結晶中のホウ素濃度が100ppm以下であるダイオード構造ダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

【0149】さらに、以上に説明したダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置は、ダイヤモンド紫外線発光素子として、気相合成法によって得られた結晶中の窒素濃度が90ppm以下であり300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子、ダイヤモンド結晶からなる半導体層上に気相合成法によって成長させた結晶中の窒素濃度が90ppm以下のダイヤモンド結晶からなる絶縁層を設けたMIS構造を有する300nm以下の波長域において電流注入による発光における自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より2倍以上大きいダイヤモンド紫外線発光素子を用いることができる。

## 【0150】

【発明の効果】上記の説明のように、本発明は、電流注入による自由励起子再結合発光が支配的なダイヤモンド紫外線発光素子10を用いているので、装置自体を高い効率で動作させることができるとともに、長い寿命の装置を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた発光素子の構成を示す概念図。

【図2】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた他の発光装置の構成を示す概念図。

【図3】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた他の発光装置の構成を示す概念図。

【図4】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光学的情報記録／再生装置の構成を示す概念図。

【図5】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた殺菌装置の適用例の構成を示す概念図。

【図6】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いたオゾン製造装置の構成を示す概念図。

【図7】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す模式図。

【図8】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の他の構成を示す模式図。

【図9】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の他の構成を示す模式図。

【図10】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の他の構成を示す模式図。

【図11】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の他の構成を示す模式図。

【図12】本発明で用いるダイヤモンド紫外線発光素子の他の構成を示す模式図。

【図13】300nm以下の波長域での殺菌作用を説明する図。

【図14】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置の構成を示す概念図。

【図15】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子を用いた光化学反応装置の他の実施の形態の構成を示す概念図。

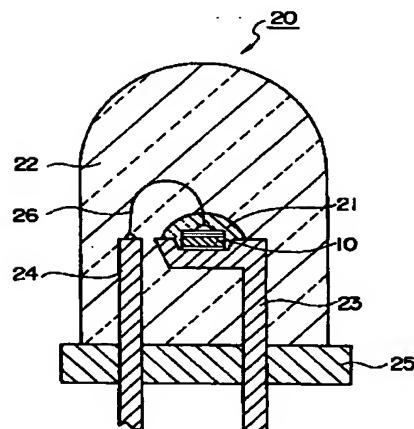
## 【符号の説明】

- 10 ダイヤモンド紫外線発光素子
- 11 ダイヤモンド結晶
- 12 表面伝導層
- 13 ダイヤモンド単結晶膜（絶縁層）
- 14 ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜
- 15 ホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶膜（p型半導体層）
- 16 リン添加ダイヤモンド結晶膜（n型半導体層）
- 17 高圧ダイヤモンド結晶
- 191 第1の電極
- 192 第2の電極

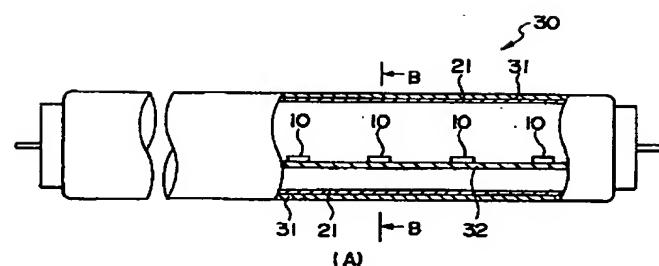
20 発光素子（発光装置）  
 21 波長変換材料  
 22 樹脂  
 23 支持部材  
 24 リード  
 25 基体  
 26 ボンディングワイヤ  
 30 発光装置  
 31 ガラス管  
 32 基板  
 35 発光装置  
 36 支持部材  
 37 波長変換手段（蛍光体）  
 40 光学的情報記録装置  
 41 光変調器  
 42 光学レンズ  
 43 信号発生器  
 49 記録媒体  
 491 保護層  
 50 光学的情報再生装置  
 51 ビームスプリッタ  
 52 光学レンズ  
 53 光センサ  
 54 増幅器

60 エアコン装置  
 61 流体通路  
 62 内部空間  
 70 食器洗浄機  
 71 内部空間  
 79 食器  
 80 携帯型殺菌装置  
 81 容器  
 82 電源  
 89 まな板  
 90 オゾン製造装置  
 91 紫外線透過壁  
 92 反応空間  
 93 酸素吸入口  
 94 ファン  
 95 オゾン送出口  
 96 紫外線反射鏡  
 99 光化学反応装置  
 991 反応槽  
 992 給水管  
 993 オゾン供給管  
 994 オゾン気泡発生管  
 995 排出管  
 996 排気管

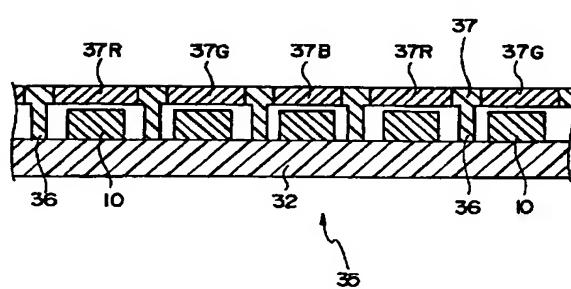
【図1】



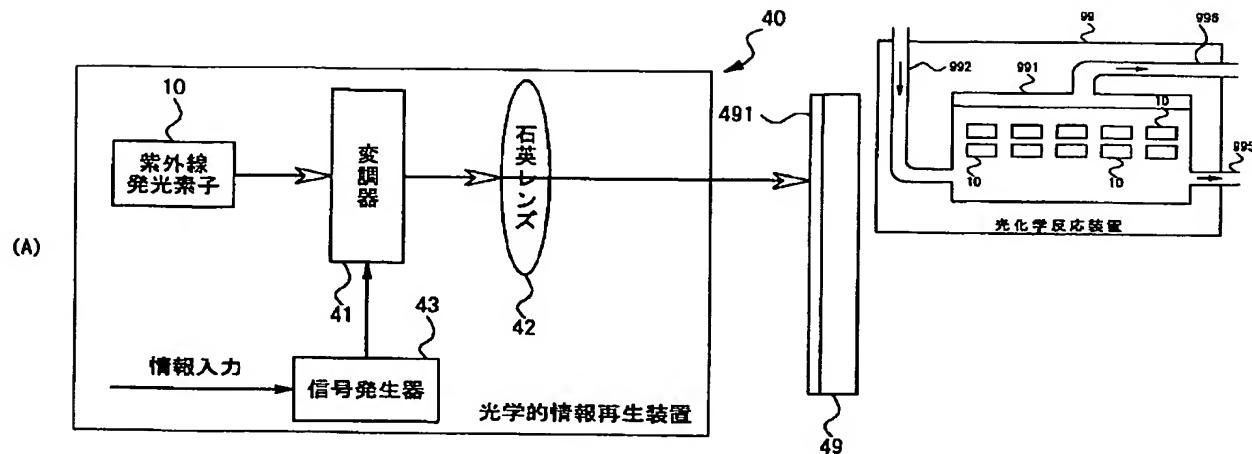
【図2】



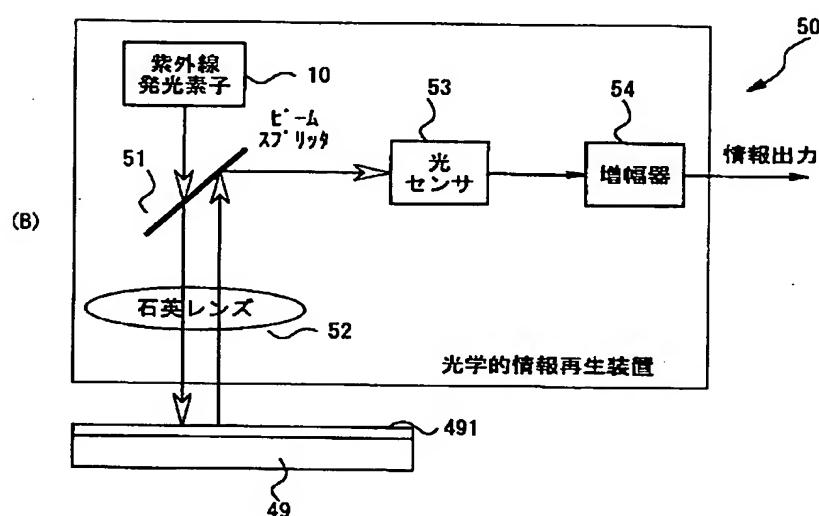
【図3】



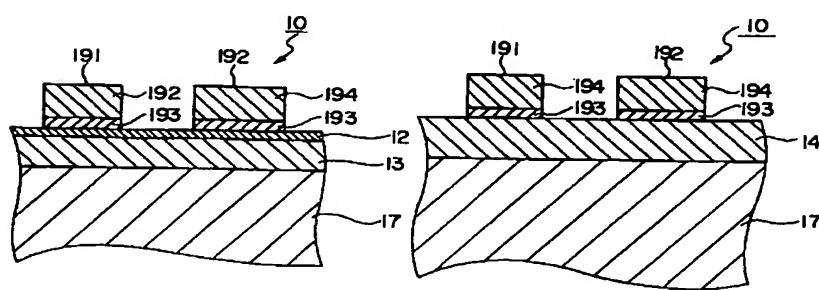
【図4】



【図14】

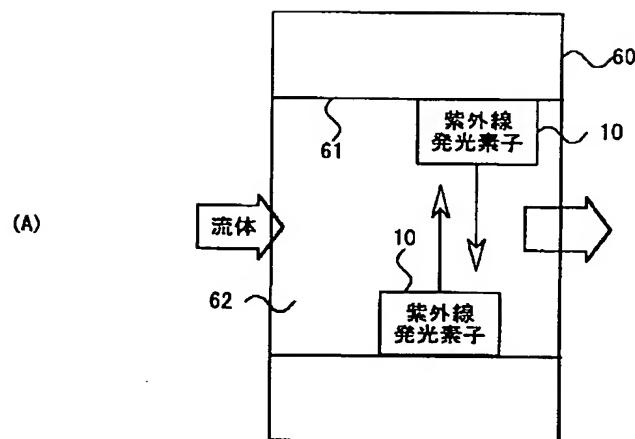


【図8】

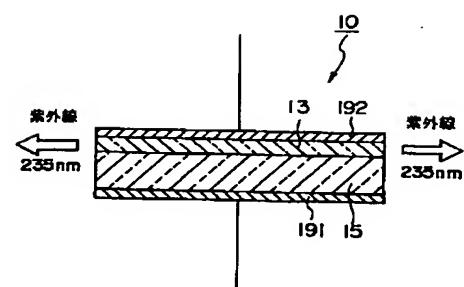


【図9】

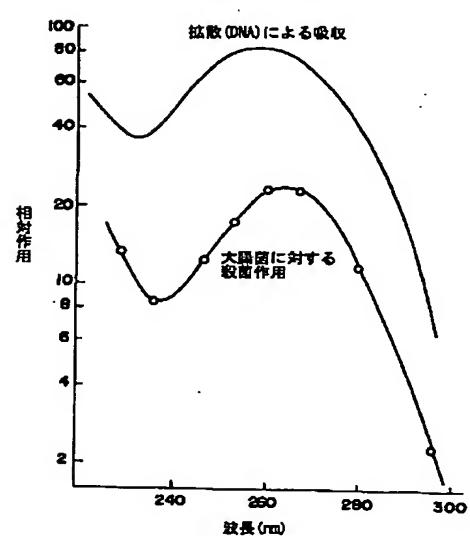
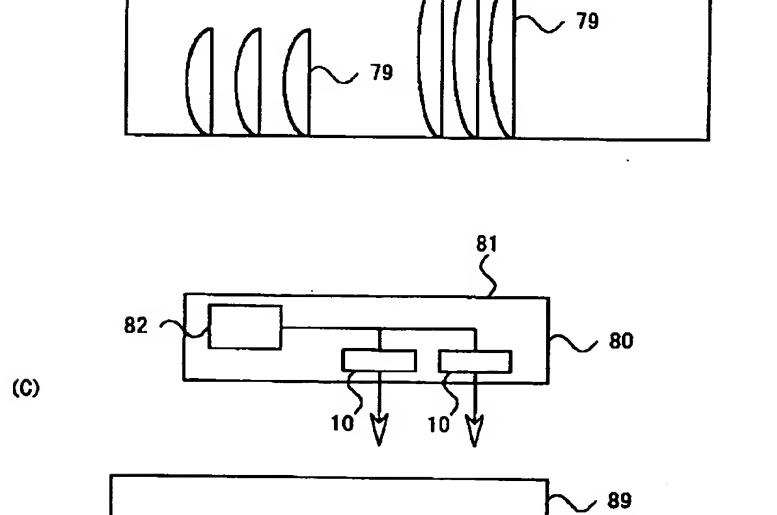
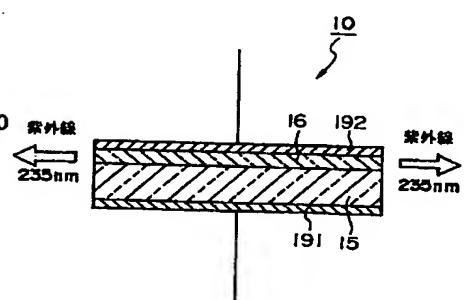
【図5】



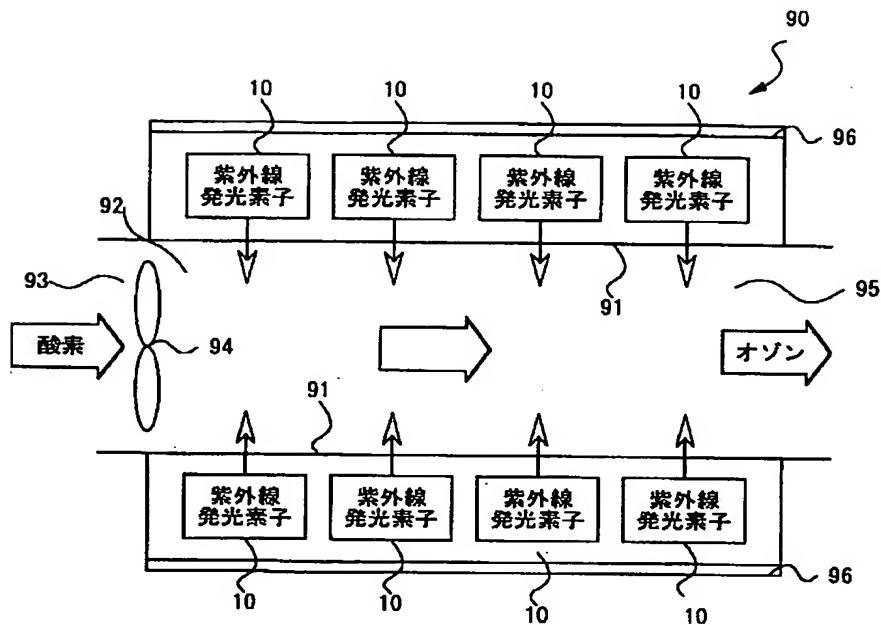
【図10】



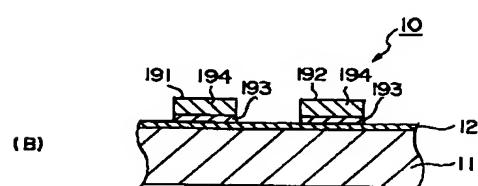
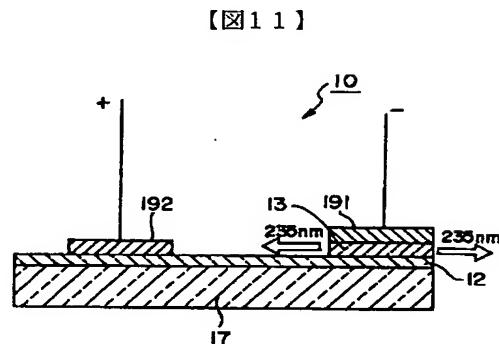
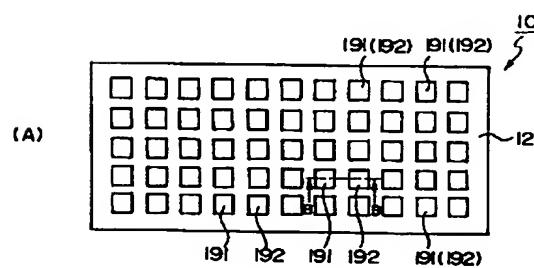
【図12】



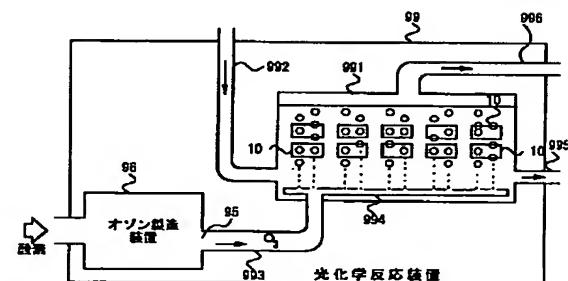
【図6】



【図7】



【図11】



フロントページの続き

(72) 発明者 堀内 賢治 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内	(72) 発明者 中村 和郎 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内
(72) 発明者 山下 敏 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内	(72) 発明者 中村 健一 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内
(72) 発明者 河村 亜紀 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内	(72) 発明者 井出 卓宏 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯 株式会社内